

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 2 5 B 9/00	3 1 9	9541-4K
1/24		9541-4K
15/02	3 0 2	9541-4K

F I		
C 2 5 B 9/00	3 1 9	
1/24		A
15/02	3 0 2	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-509988
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)9月11日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)5月14日
 (86) 国際出願番号 PCT/GB95/02145
 (87) 国際公開番号 WO96/08589
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)3月21日
 (31) 優先権主張番号 9418598.0
 (32) 優先日 1994年9月14日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, KR, US

(71) 出願人 プリティッシュ・ニュークリア・フューエルズ・パブリック・リミテッド・カンパニー
 イギリス国、ダブリューエイ3 6エイエス チェシャー、ウォリントン、リズリー
 (72) 発明者 ホジソン、グレアム
 イギリス国、ビーアール4 0エックスジエイ プレストン、ソルウィック、スプリングフィールド・ワークス、プリティッシュ・ニュークリア・フューエルズ・パブリック・リミテッド・カンパニー内
 (74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素セル

(57) 【要約】

需要あり次第フッ素を生産する形式のフッ素セルが適切な陽極の構造とその陽極をセルに取り付ける手段と共に記載されている。陰極室と陽極室を有するセル容器、その内部に陽極を有する陽極室、フッ素セルの操作中に発生するフッ素ガスと水素ガスを分離ための陰極室と陽極室との間の分離手段であって陰極室と陽極室との間の電解質の流通を許容する分離手段と、分離手段の下端の下方に延びて電解質と継続的に接触する陽極と、陽極室又は陰極室の少なくとも一つに配置されてその配置された少なくとも一つの陽極室又は陰極室内の電解質のレベルを検出する制御センサ手段と、制御センサ手段からの信号にしたがって電流供給を開始または停止するために該信号に応じる電流供給手段とを含むフッ素セルに関する。

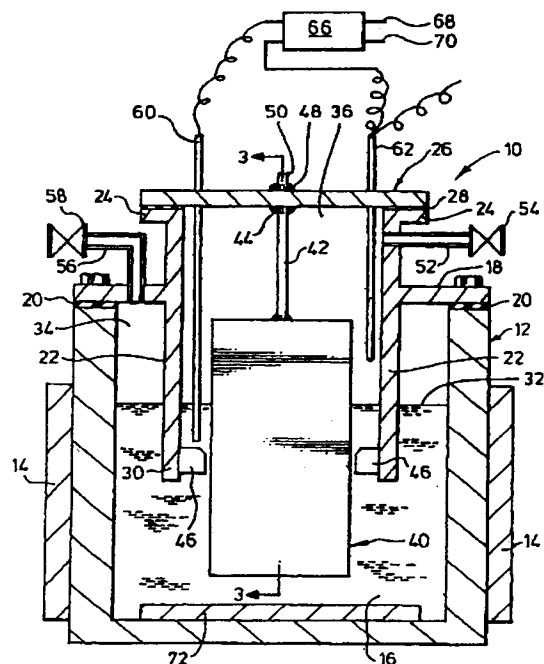


FIG.1

【特許請求の範囲】

1. フッ素を生産するためのフッ素セルにおいて、
陰極室と陽極室とを有するセル容器と、その内部に陽極を有する前記陽極室と、前記フッ素セルの作業中に発生するフッ素ガスと水素ガスを分離するために前記陰極室と前記陽極室の間にある分離手段であって前記陰極室と前記陽極室間の電解質の流通を許容する該分離手段を有する前記陰極室と前記陽極室と、前記分離手段の下端の下方に延びて前記電解質と継続的に接触する前記陽極と、前記陽極室又は前記陰極室の少なくとも一つに配置されてその配置された少なくとも一つの前記陽極室又は前記陰極室内の電解質のレベルを検出する制御センサ手段と、前記制御センサ手段からの信号に応じて電流の供給を開始または停止するために該信号に応じる電流供給手段とを含む前記フッ素セル。
2. 前記分離手段が、前記セル内で前記電解質の液面の下方に延びるスカート部材であり、前記電解質の液面の上方に存する分離された二つの室、すなわち、フッ素を受容する陽極室と水素を受容する陰極室とを形成する該スカート部材である請求項1に記載のセル。
3. 前記電解質液面の上方の二つの室は密閉され、それらと連通してフッ素又は水素のいずれか望むものをガス抜き又は抽出させる手段を有する請求項2に記載のセル。
4. 前記電解質を溶融するために加熱できる加熱手段をさらに含む請求項1ないし3のいずれか一つに記載のセル。
5. 前記制御センサ手段が、電解を調整する装置を制御する少なくとも一つのセンサを含む請求項1ないし4のいずれか一つに記載のセル。
6. 前記制御センサ手段が、前記陽極室内に延びて前記電解質の液面レベルに応じて信号を生じるプローブを含む請求項1ないし5のいずれか一つに記載のセル。
7. 前記プローブが、前記電解質のレベルを検知するための電氣的導通プローブ、電氣的接触プローブ、キャパシタンストランスデューサーおよびオブティカルトランスデューサー（光学的変換器）を含む一群から選択される請求項6に

記載のセル。

8. 前記陽極室および前記陰極室内におけるセンサの設定位置と前記電解質の高さの差との関係に基づいて、実質的に所定圧でフッ素を生産するように配置された請求項 1 ないし 7 のいずれか一つに記載のセル。

9. 前記陽極室内における前記電解質の最大液面レベルを検出するために第二センサ手段を設ける請求項 1 ないし 8 のいずれか一つに記載のセル。

10. 前記センサ手段が、前記電解質の液面レベルを検出するために前記陽極室又は前記陰極室のいずれかに配置される請求項 1 に記載のセル。

11. 陽極が炭素陽極部を含み、該陽極部が固定手段によって前記陽極部に取り付けられる金属ハンガー部と、少なくとも前記陽極部と前記ハンガー部の間の接続領域に被覆される金属被膜とを有する、フッ素セルに用いられる陽極。

12. 前記ハンガー部を、ボルト又はネジのような機械的手段によって前記陽極部に取り付ける請求項 11 に記載の陽極。

13. 前記ハンガー部と前記陽極部の接続領域を、実質的に前記ハンガー部と同一の金属で被覆する請求項 11 又は 12 に記載の陽極。

14. 前記ハンガー部を、ニッケル又はニッケル基合金によって形成する請求項 11 ないし 13 のいずれか一つに記載の陽極。

15. 前記陽極部と前記ハンガー部の接続領域に施す前記被膜を、火炎溶射又はプラズマ溶射のような物理的な蒸着技術によって施す請求項 11 ないし 14 のいずれか一つに記載の陽極。

16. 金属被膜を施す前記炭素陽極部の領域にさらに別の処理を施す請求項 11 ないし 15 のいずれか一つに記載の陽極。

17. 請求項 11 ないし 16 のいずれか一つに記載の陽極を有する請求項 1 ないし 10 のいずれか一つに記載のフッ素を生産するためのフッ素セル。

18. 可撓性ハンガー手段が接続される陽極部と、前記陽極と前記陽極室の壁間の移動を許容するように前記陽極室の壁に接続される前記可撓性ハンガー手段と、前記陽極と前記壁間に介在される電氣的に絶縁性の案内部材とを含む、フッ素セルの陽極室内での陽極取付け構造。

19. 前記可撓性ハンガー手段を、前記陽極室の壁に貫通孔を設けずに、前記陽極室の内面に接続する請求項18に記載の陽極取付け構造。
20. 前記接続法が溶接である請求項19に記載の陽極取付け構造。
21. 前記の電氣的に絶縁性の案内部材が、フッ素系プラスチック材料を含む請求項18ないし20のいずれか一つに記載の陽極取付け構造。
22. 前記案内部材を、前記陽極室の壁の片側又は両側に取り付ける請求項18ないし21のいずれか一つに記載の陽極取付け構造。
23. 請求項18ないし22のいずれか一つに記載の陽極取付け構造を有する請求項1ないし10および請求項17のいずれか一つに記載のフッ素セル。
24. 添付の明細書および図面において実質的に記載されたフッ素セル。
25. 添付の明細書および図面において実質的に記載されたフッ素セルに用いる陽極。
26. 添付の明細書および図面において実質的に記載されたフッ素セルに用いる陽極取付け構造。

【発明の詳細な説明】

フッ素セル

本発明は、フッ素セルに関し、さらに詳細には、限定的ではないが、需要あり次第フッ素ガスを生産できる形式（オン・デマンドタイプ）のフッ素セルに関する。

フッ素を生産するための電気化学的なセルは技術的に知られている。大量のフッ素生産用のセルの多くは、1000アンペア以上の電流によって、実質的に連続的に、又は凝固したときに電極を損傷させないように少なくともフッ化水素からなる電解質を永続的に熔融させた状態で稼働される。このようなフッ素生産プラントは、通常連続的に稼働されてフッ素の生産速度が需要と正確に一致するような大量生産の製造プロセスにフッ素を供給するのに用いられている。

少量生産用のセルが、約1000アンペア以下の電流によって、フッ素の需要が間欠的および／又は正確に予期できない状態で稼働されるときに、1つの問題が生じる。あるユーザは、しばしば不規則な間隔でかつ比較的少量のフッ素を必要とする。そのような使用例としては、大学や工業的な研究所での研究環境が挙げられる。もし、この少量生産用のセルを使用するたびに運転停止すると、フッ素を再び生成するのに通常は長い立上げ操作が必要であり、非能率的でかつ不便である。

従来の少量生産用のフッ素セルは、多くの場合、フッ素を迅速に供給できるように使用していない間も単純に操業を継続させている。オンラインの封泥状（lute）ポット又は密閉ポットが使われることもある。従って、フッ素および結果的にフッ化水素からなる電解質が、フッ素を不必要に取り出すことで浪費される。

従来のフッ素セルは、フッ素の生産量を需要と一致させるのが困難であり、そのために、煩わしいか又は不経済になりがちである。もしセルをプロセスの必要とする量よりも少なく設定すると、フッ素の生産量は不十分であり、もし生産量をプロセスの必要とする量よりも多く設定すると、フッ素は不必要な取出しによって浪費される。このような困難な点から、多くのユーザは圧力シリンダに入れ

られたフッ素を供給源として選ぶ傾向にある。

公知のセルの他の問題点は、それらの陽極 (a n o d e) の構造にある。陽極は通常硬質炭素で形成され、銅製の圧力板によって陽極ハンガーに取り付けられている。この場合、圧力板は炭素製の陽極をボルトによってサンドイッチ状に挟んでいる。この方法は、腐食生成物が炭素製の陽極と銅製の圧力板間の電氣的接触を低下させるので信頼性が劣る、ということが明らかになっている。

公知のセルのさらに他の問題点は、スタッド火災 (s t u d - f i r e) およびスタッド漏れ (s t u d - l e a k) として一般的に知られている。公知のセルの陽極ハンガーは、セル蓋を貫通し、プラスチック製のシール材でセル蓋から絶縁されている。フッ素セルが稼働していると、陽極ハンガーの貫通部には電流が流れて結果的に抵抗加熱が生じるので、かなりの熱量が発生する。これに、陽極と陽極の継手部、すなわち、ハンガー間の電氣的接触が低下するという前記の問題点が重なって、さらに悪化する。このような加熱により、シール材料、多くの場合、フッ素エラストマからなるゴムと生成されたフッ素との間に暴走反応を起こさせ、その結果、フッ素の漏れを生じる可能性が増加する。極端な場合、シール材料と電氣的接続スタッドを構成する金属がフッ素ガスの流れの中で実際に燃焼して、スタッド火災を生じる。

公知のフッ素セルのさらに他の問題点は、陽極と陰極 (c a t h o d e) の分離を確保するための陽極室内における陽極の垂直方向における位置合わせが不正確であり、極端な場合、陽極とセルの陰極を構成するセルの周囲壁との間に電氣

的接触が生じることもある、という点にある。公知のセルにおける陽極の取付けの不正確さに付随して、フッ素の気泡がセルの水素側に移行して、その結果、フッ素と水素の最結合に基づく激しい反応が生じる、という問題点もある。

英国特許 G B 1 5 6 1 2 1 2 号公報は、水の電解によって水素を発生するセルを開示している。ここで、水素の発生は、単に水素の圧力のみによって制御されている。すなわち、水素の圧力が水のレベルを陰極のレベル以下に下降させ、それによって電解が終結する。しかし、この方法は、非常に低い電氣電導度の電解質を用いるフッ素に対しては実際に適用できない。すなわち、陽極と陰極の間で

電気電導度の低い電解質が長い経路を形成するので、陽極と陰極の間の抵抗が非常に高くなるからである。

ヨーロッパ特許EP-0150285A1号公報は、フッ素発生セルを開示しているが、このセルはフッ素を連続的に供給するように構成されている。

本発明の目的は、浪費および／又は使用上の不都合さなどの上記の問題点を克服できる、需要あり次第フッ素を生産できる形式（オン・デマンドタイプ）のフッ素セルを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、公知の構造と比較して信頼性の高い陽極構造を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、セル内で陽極を保持するための改良された手段を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、スタッド漏れおよびスタッド火災を未然に防ぐセル構造を提供することにある。

本発明の第一の態様によれば、フッ素を生産するためのフッ素セルを提供し、該フッ素セルは、陰極室と陽極室を有するセル容器と、その内部に陽極を有する陽極室と、フッ素セルの運転中に発生するフッ素ガスと水素ガスを分離するために陰極室と陽極室の間に存する分離手段であって陰極室と陽極室間の電解質の流

通を許容する分離手段を有する陰極室と陽極室と、分離手段の下端の下方に延びて前記電解質と継続的に接触する陽極と、陽極室又は陰極室の少なくとも1つに配置されてその配置された少なくとも1つの陽極室又は陰極室内の電解質のレベルを検出する制御センサ手段と、制御センサ手段からの信号に従って電流の供給を開始または停止するために該信号に応じる電流供給手段とを含む。

本発明のセルは、特に、フッ素ガスをオン・デマンド生産するのに適しているが、電解質を変更することによって他のガスを発生するのに用いてもよい。例えば、フッ化アンモニウムの電解質を用いて、三フッ化窒素を発生することができる。従って、本明細書中のフッ素へのいずれの言及も、電解質を変更することによって発生する他の適当なガスへの言及として把握されるべきである。

分離手段は、セル内で電解質の液面より下方に延びて電解質の液面の上方に二

つの分離された室、陽極室と陰極室を形成するスカート部材であってもよい。各室は水素又はフッ素の顕著なガス圧に対する耐性を有しているのが好ましい。電解質液面の上方のこれらの室は密閉され、それらと連通してフッ素か水素のいずれか望むものを目的によってガス抜き又は抽出させる手段を備えてもよい。そのような手段は、多くの場合、例えば導管とバルブである。

セル容器は、電解質を加熱して熔融させる加熱手段を備えてもよい。このような加熱手段として、例えば、電氣的抵抗加熱又は蒸気を挙げることができる。

また、陰極はセル容器それ自体によって、又はセル容器内に別体として設けてもよい。

制御センサ手段は、電解を調整する装置、すなわち、電解質への電流供給を調整する装置を制御する少なくとも一つのセンサを含んでもよい。また、制御センサ手段は、例えば、陽極室内に延びて電解質の液面レベルに応じて信号を生成するプローブを含んでもよい。プローブは、適当な形状で用いることができ、陽極室内の電解質のレベルを検知するために電氣的継続性又は接触性、キャパシタン

ス又はオプティカルトランスデューサー（光学的変換器）手段に依存するものから選択してもよい。

陽極室は内部に陽極を備え、少なくともその陽極の下端が分離手段の最下端の下方に延び、それによって、電解質内に少なくとも一部が連続的に浸漬する。また、陽極は、陽極と陰極間の経路が最小になるように分離手段の最下端の下方に延びる。

フッ素が陽極室で発生され、使用目的で取り出されても、電解質のレベルを実質的に一定に保持してもよい。しかし、セルからのフッ素の取出しが停止しても、フッ素の発生は継続されるので、セルの陽極室内のフッ素圧は上昇し、その結果、陽極室内の電解質の液面レベルが低下する。この液面レベルの低下は、センサ手段が信号を発生するように予め設定された位置に達するまで継続される。そして、この信号に応じて電解を制御する装置がセルへの電流供給を停止するので、電解が停止されて、電解質の液面レベルの低下もまた停止される。陽極室からのフッ素の取出しがなんらかの理由によって再開されると、陽極室内のフッ素圧

が低下するのに伴って陽極室における電解質のレベルは上昇し始める。この液面レベルの上昇がセンサ手段によって検知され、センサ手段から電解制御装置に送られる信号に応じて電解が再開される。なお、電解質の液面レベルが下降しても、陽極は電解質との接触が途絶えることはない。

従って、本発明の一つの利点は、陽極室がフッ素の貯蔵所となる点、および電流供給が電解質の液面レベルの上昇および下降に対応するセンサ手段の信号に応じて自動的に切り替わるのでフッ素の生産率を実際に必要な量よりもいくらか多く設定できる点にある。従来のセルにおいては、フッ素の生産率の正確な制御は精密な電流レベルの調整を必要とするので、セルからのフッ素の抽出率に左右されて過剰の又は過少の生産を行っていた。本発明のセルは、実質的に自己制御型のセルであり、不必要なフッ素の取出しによってフッ素又は水素を浪費することはない。

センサ手段は、また、セルに対する危険防止の機能を有する。もしフッ素圧が下流側の閉塞によって偶発的に上昇すると、例えばセンサは電流供給を停止し、それによって電解が停止される。従来のセルにおいては、極端な場合、フッ素ガスと水素ガスの片方が他のガスの電極室内で泡立つことによってセル内で反応することが知られている。フッ素ガスと水素ガスの反応は極めて危険であり、本発明のセルのそれらの危険を防止する機能は特に利点がある。

本発明のフッ素セルの他の利点は、所定の圧力でフッ素を生産できる能力にある。これは、陽極室内のフッ素圧が陽極室と陰極室における電解質の高さの差から生じるという事実に依っている。好ましくは、水素室すなわち陰極室は安全性を考慮して常に大気圧（又はわずかに大気圧を越える圧力）で稼働するとよい。従って、所定のセル構造におけるフッ素ガスの最大圧は、センサ手段が電解質の液面レベルすなわち電解が自動的に停止されるレベルを検知する位置によって制御することができる。その結果、フッ素の生産率がプラントの実際の需要を越えても、フッ素ガスは所定の圧力に安全に保持される。

フッ素ガスの最大圧は、分離部材が電解質内に延びる深さによって決定される。本発明の一実施例によれば、スカート部材を電解質の液面の下方に 6 0 0 mm

延ばすとき、水位計で1000mmのフッ素ガス圧が得られている。このようなセルは、フッ素ガス圧が上昇しても、電解を制御するレベル検出センサによって、安全にかつ高い信頼性で運転される。レベル検出センサを備えていないセルが高いフッ素圧で運転されると、フッ素と水素の再結合によって爆発が生じるので危険である。

本発明の好適な実施例において、陽極室における電解質の最大液面レベルを検出する第二センサ手段を設けることができる。この第二センサ手段は、なんらかの理由で過剰の水素圧が陰極室に生成されて陽極室の電解質レベルを上昇させる

場合の危険防止装置として用いることができる。第二センサ手段が陽極室内におけるその手段の最大許容高さにおいて電解質レベルを検出すると、電解制御装置が再び電流供給を停止する。この場合、水素の生成が停止されて、水素が陽極室内に移行してフッ素ガスとの間で激しい反応を起こすのを防止することができる。

第一および第二センサ手段を、同一の物理的原理に基づいて又は互いに異なった物理的原理に基づいて作動するように構成してもよい。例えば、一つのセンサを電氣的な導通センサで構成し、他のセンサを圧力変換器で構成してもよい。

第一および第二センサ手段は、陽極室内か又は陰極室内のいずれかに配置して電解質の液面レベルを検出するように構成してもよい。一つの電極室の電解質のレベルが上昇（下降）すると、他の室のレベルが下降（上昇）することが察知される。

本発明の第二の態様によれば、フッ素セルに用いられる陽極において、陽極は炭素陽極部を含み、陽極部は固定手段によって陽極部に取り付けられる金属ハンガー部と少なくとも陽極部とハンガー部の接続領域に被覆された金属被膜を有することを特徴とする。

好ましくは、炭素製陽極は、実質的に非多孔製で透磁率の低い炭素、例えば、東洋炭素カーボン（日本）から市販されている炭素等級FE-5（商品名）又はユニオン・カーバイト（米国）から市販されているYBD（商品名）を含むとよい。

ハンガー部は、ボルト又はネジのような機械的手段によって陽極部に取り付け
てもよい。例えば、陽極部に、螺合用のネジ孔が形成されるとよい。

ハンガー部と陽極部の接続領域は、実質的にハンガー部と同一の金属、又は異
なった金属で被覆してもよい。本発明の一実施例において、ハンガー部はニッケ
ル又はニッケル基合金によって形成され、被膜もまたニッケル又はニッケル基合
金によって形成されている。しかし、目的に適するなら、どのような公知の金属

を用いることもできる。

陽極部とハンガー部の接続領域に施される被膜は、好ましくは、火炎溶射又は
プラズマ溶射のような物理的な蒸着技術によって被覆される。あるいは、その被
膜は化学蒸着法によって被覆されてもよい。

金属被膜が施されるべき炭素陽極部の領域にさらに別の処理が施されてもよ
い。このような処理として、機械的な研磨又は適当な化学的エッチング処理によ
る粗面化のような表面処理が挙げられる。又は、0.5～5mmの範囲の幅と深
さを有する溝パターンを設けてもよい。例えば、3mmピッチ上の1mm幅で3
mm深さの溝の正方形の格子パターンが適当な炭素ブロックに機械加工でされて
もよい。これは、次の工程で良好な効果を発揮する。処理された面に、さらにピ
ッチのような中間被膜を、浸漬、刷毛塗りまたはスプレーのような方法によって
塗布してもよい。このような中間被膜は、蒸発成分を除去するために又は還元雰
囲気中での加熱によって皮膜に化学的な影響を与えるために熱処理してもよい。

以上、本発明の第二の態様によって製作された陽極は、電気的な接触性能が改
良され、また、炭素と金属ハンガー間に生じる腐食生成物による電気的な劣化を
受けないことがわかる。

本発明の第三の態様によれば、フッ素セルの陽極室内での陽極取付け構造にお
いて、前記構造は、可撓性（フレキシブルな）ハンガー手段が接続される陽極部
と、陽極と陽極室の壁間の移動を許容するように陽極室の壁に接続されている可
撓性ハンガー手段と、陽極と壁間に介在される電気的に絶縁性の案内部材とを含
む。

本発明の第三の態様の特徴によれば、可撓性ハンガー手段は、陽極室の内面に

、例えば、溶接のような方法で接続されるとよい。これによって、陽極室の壁に貫通孔を設ける必要がない。また、電氣的な接続スタッドは、陽極室の外面に、溶接のような適当な手段によって接続されるとよい。この取付け構造は、スタッド

部にシール材を設ける必要がなく、さらに陽極を取付けた箇所にフッ素が漏れる孔がないので、スタッド漏れおよびスタッド火災の発生を未然に防ぐことができる。

可撓性の陽極ハンガーは軟鋼材のような金属ロッドを含んでもよい。ただし、他の適当な金属を用いてもよい。ここで、「可撓性（またはフレキシブル）」という用語は、炭素部と絶縁性案内部材間の移動又は寸法的な不正確さを許容できるように陽極を撓ませる能力を示すのに用いられている。

電氣的に絶縁性の案内部材は、可撓性ハンガーを有する陽極がフッ素セルの陽極室内で自己整合するように、好ましくは、その全て又は一部がフッ素系プラスチック材料を含んでもよい。あるいは、もし液状の電解質によって濡れないように配置されるなら、電氣的に絶縁性の案内部材は、アルミナのようなセラミック材料を用いてもよい。

このような案内部材を、陽極室の壁の片側または両側に取付けてもよい。又は、案内部材を、陽極部材それ自身、陰極板、あるいはセルの基部に取り付けつけてもよい。案内部材の位置は、各セルの内部の幾何学的構造に依存して決めるとよい。

陽極室は、矩形断面に形成するとよい。陽極室が矩形であれば、案内部材を好ましくはその各壁に取付けることができる。あるいは、陽極室は実質的に円形断面であってもよい。この場合、案内部材は円形になるか、又は二つ又はそれ以上の円弧形状のセグメントを含んでもよい。

案内部材は一つの軸方向位置に配置され、比較的長い軸方向長さを有するか、二つの軸方向位置に配置され、比較的短い軸方向長さを有してもよい。

案内部材は、陽極と陽極室の壁間の電氣的絶縁を保持するのに有効である。本発明の取付け構造の利点は、電解質の凝固に伴う収縮によって陽極に損傷が生じ

ることなく、電解質を凝固させることができる点にある。可撓性ハンガー手段は、

凝固に伴う電解質の収縮を自動的に補償するように陽極室の壁に対して陽極を移動することができ、その絶縁部材は陽極と陽極室の壁が接触するのを防ぐことができる。

本発明についてさらに詳しい理解が得られるように、以下、添付の図面に関してのみ実施例を説明する。

図1は、本発明によるフッ素セルの概略断面図である。

図2は、本発明による陽極の概略図である。

図3は、図1の線3-3に沿った陽極室の断面図である。

図4は、図3の線4-4に沿った陽極の断面図である。

図5Aないし図5Dは、図1のフッ素セルの異なった条件下における作動を示す概略図である。

なお、各図面において、同一の機能を有する部分は共通の参照番号で示されている。

参照番号10によって概括的に示される本発明によるフッ素セルの概略断面が図1に示されている。このセルは、軟鋼の構造体からなる陰極性のセル容器12を備えている。このセル容器は、セル内で電解質16を溶融させるための電気抵抗加熱ジャケット14を有している。また、このセル容器の上部に、絶縁性のシール部材20によって陰極性のセル容器から絶縁されたシール板18が固着されている。電氣的に中性の、本実施例においてはモネル（Monel（登録商標））メタルからなる、スカート部材22がシール板18から分岐してフランジ部材24に達するまで上方に延びている。シール蓋部材26がフランジ24に、絶縁性のシール部材28によってそのフランジ24から絶縁された状態で固着されている。なお、この蓋26は陽極性である。スカート部材22は下方に延びて、その端部30が電解質16内に浸漬し、それによって、電解質の液面32の上方に2つの異なった室、すなわち、陰極室（又は水素室）34と陽極室（又はフッ素ガ

ス室) 36が形成される。これらの陰極室34と陽極室36は、スカート部材22と電解質の液面32によって互いに分離されている。陽極室36内においては、参照番号40で概括的に示される陽極を可撓性のある陽極ハンガー42によってシール蓋26からつるしている。この陽極ハンガー42は軟鋼性の棒材の形態を有し、蓋26の下側に参照番号44で示されるように溶接されている。(なお、陽極40の構造については、図2に基づいてさらに詳細に後述する)。陽極は、スカート部材22の端部30の下方に延びている。スカート22の陽極室36側の壁に、陽極40を陽極室36内に実質的に中心に保持して陽極40とスカート22の接触を防ぐためのフッ素系プラスチック材料からなる陽極案内ブロック46が取り付けられている。蓋部材の外面には、陽極継手スタッド50が参照番号48で示されるように溶接されている。すなわち、蓋部材26には貫通孔は設けられていない。フッ素室36の上部には、バルブ54を有する出口導管52が設けられている。同様に、陰極室の上部には、バルブ58を有する導管56が設けられている。導通センサプローブ60、62が、電解質の液面32の最大高さおよび最低高さをそれぞれ検出するために設けられている。これらのプローブは、それらのプローブからの信号に応じてセルの陽極と陰極に参照番号68、70で示される電力を供給することによって電解を開始したり停止したりする装置66に接続されている。また、PTFE製のベース層72が、陽極室36の下で水素ガスが発生するのを防ぐために、セル容器12の内部床に固着されている。

図2において、図1と同じように電極組立体が概括的に参照番号40で示されている。陽極本体80は、一般的に矩形状の平板の形態を有する硬質炭素を含む。この陽極本体80の上部82は、例えば、グリットブラストのような研磨によって表面が荒らされている。この粗面部82は、ピッチで被覆されている。この被覆は、本実施例においては浸漬によって行われるが、はけ塗り又はスプレーによって行ってもよい。そして、ピッチで被覆された粗面部82を、12時間、硬化

・乾燥する。このように被覆された陽極を、さらに還元雰囲気、500℃までないし650℃まで5～10℃/分の加熱速度で2ないし3時間加熱し、続いて

大気温度まで炉冷する。冷却された陽極には、ネジ孔が設けられ、ニッケル製ハンガーブロック86と螺合する。なお、このハンガーブロック86には、可撓性のある軟鋼製の陽極ハンガーロッド42が取り付けられている。次に、陽極の被覆された上部82、ハンガーブロック86、および可撓性ハンガーロッド42の下部を、例えば、プラズマスプレー法を用いて、ニッケル被膜88（外延は線90で示される）によって被覆する。この陽極作成方法は、優れた電氣的接触を与え、また、公知の陽極構造において見られた腐食を起こさない方法であることが確認されている。

陽極構造の他の例として、ピッチの代わりに、ユニオン・カーバイド社の黒鉛セメント「USAR（登録商標）、等級34」、又はこの黒鉛セメントと 1.15 g cm^{-3} の密度を有する粉碎された等方性（非黒鉛）多孔性炭素との混合物を用いてもよい。いずれの場合も、被覆された材料は、 100°C で4時間、続いて 130°C で16時間の硬化処理を施され、陽極上で硬化される。その後、陽極を水素雰囲気中において 500°C で30分加熱し、続いて大気温度まで冷却する。この後の処理（ハンガーブロックの取付け）は、前述した方法で行われる。

図5Aないし図5Dは、本発明のセルの主な特徴を、種々の操作条件下で、概略的に示している。このセルは、フッ素ガスを必要量だけ生産できる能力を有している。装置66は、必要なフッ素ガス発生速度を与えると予期される電流レベル以上の電流レベルに設定されている。この状態では、図5Aに示されるように、制御プローブ60の端部はフッ化水素からなる電解質16の液面32の下方に位置している。従って、プローブは液面32と導通し、電解が継続されてフッ素ガスが導管52とバルブ54を介して必要量だけ取り出される。フッ素の取出し率は設定された生産率よりもいくらか低いので、液面32は陽極室36内に形成さ

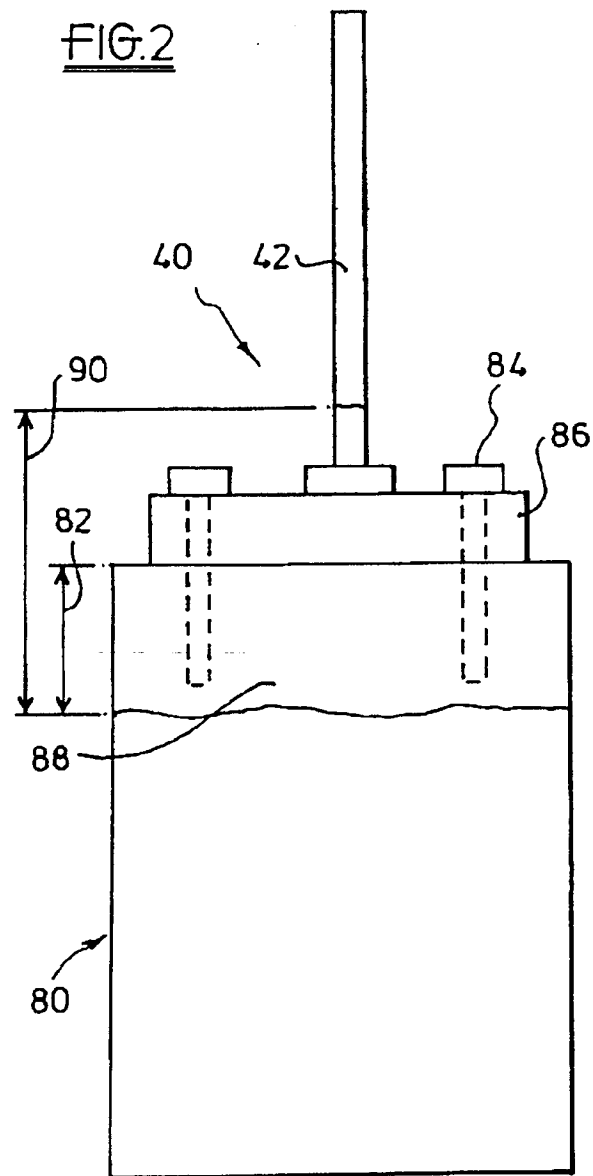
れるフッ素ガスの圧力によって緩慢に下降する。最終的に、液面32は、図5Bに示されるように、プローブ60の端部の下方にまで下降する。この状態では、プローブと液面32間の導通が失われるので、プローブ60から装置66に送られる信号によって、装置66は電解工程への電流の供給を中止し、それによって

、フッ素の生産が停止する。フッ素が再びバルブ54から取り出されると、陽極室内の圧力は低下し始め、その結果、液面32が上昇し始め、プローブ60の端と液面32が再び接触する。このとき、装置66は、図5Cに示されるように、電流の供給を再び開始するような信号を受ける。フッ素は常に陽極室36内に発生し、水素は常に陰極室34に発生する。そして、水素は、導管56およびバルブ58を介して有効ガスとして採取されるか又は廃棄処分されるように制御されている。しかし、もし水素が何らかの理由で有効ガスとして採取されるか又は廃棄処分されないと、陰極室34のガス圧が上昇し、陽極室36内の液面32をプローブ62に対して上方に押し上げる。液面32がプローブ62の端部と接触した時点において、装置66は、図5Dに示されるように、電流の供給を中止して電解を停止するような信号を受ける。従って、プローブ60、62は、いずれかのガスの過剰生産又は過少利用度に対する危険防止制御部、すなわち、装置の破損に対する安全手段を形成する。なお、陽極が電解質によって覆われていないとまらないように、常に一部は電解質内に浸漬されている。

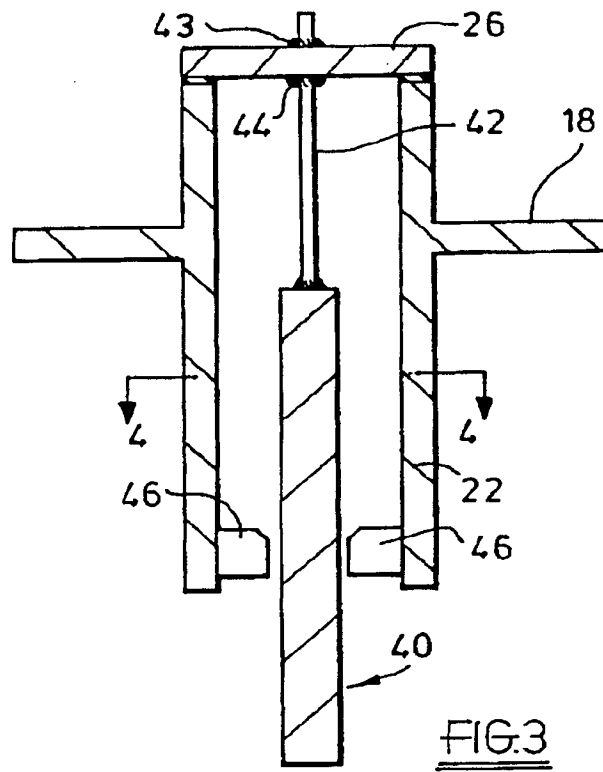
本装置は、電解質へのスカート浸漬深さを正確に設定し、また、陽極室と陰極室内での電解質の高さの差がプローブ60の設定深さによって制御されるように設定することによって、フッ素を比較的一定の圧力で生産するように構成されてもよい。このようなセルは、実質的に予期される需要以上のフッ素を生産し、液面32は図5Bに示されるように一定になるように効果的に操業される。

FIG.1

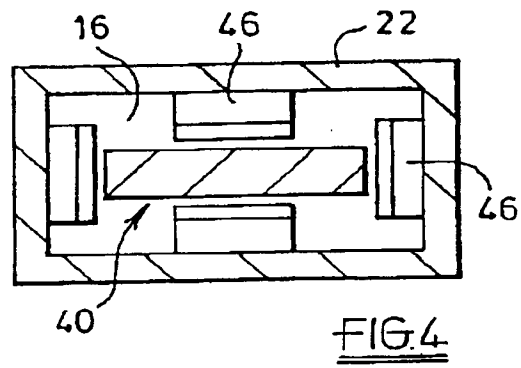
【図2】



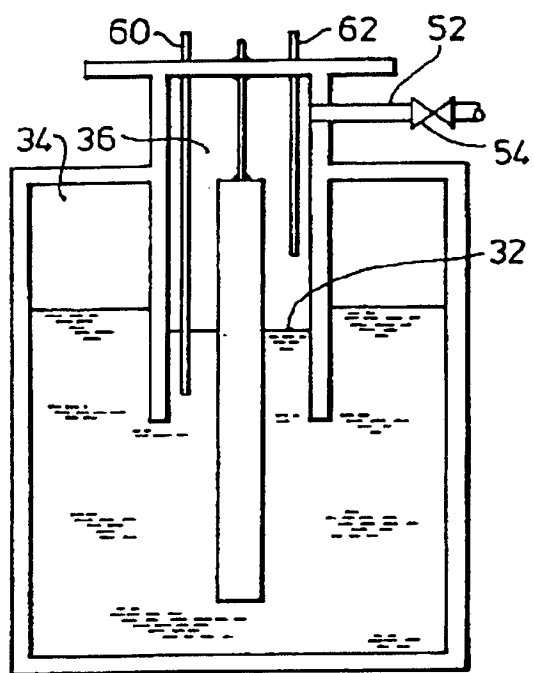
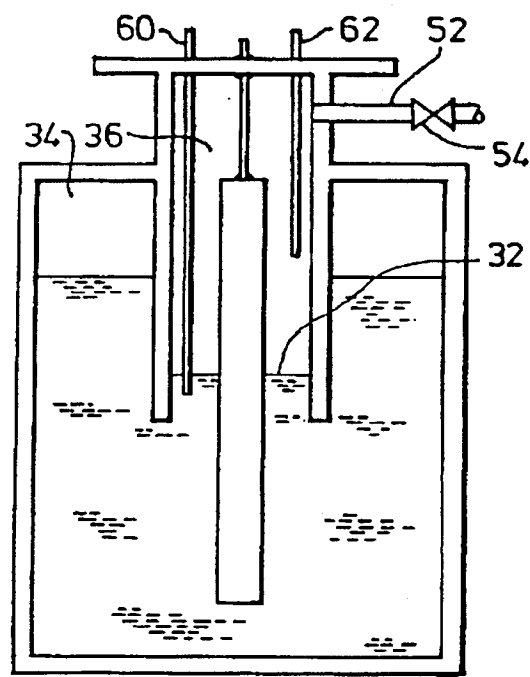
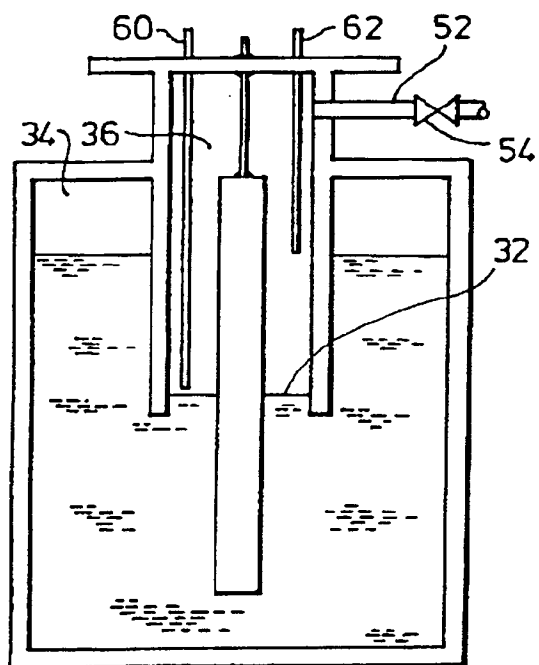
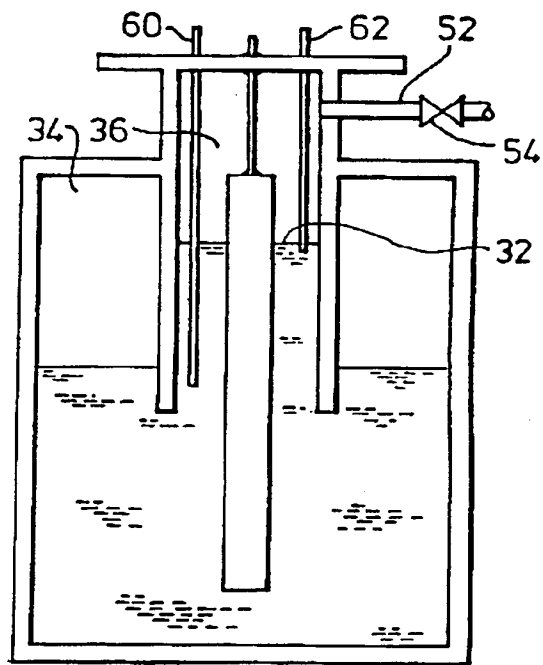
【図3】



【図4】



【図5】

FIG. 5AFIG. 5CFIG. 5BFIG. 5D

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 95/02145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25B9/00 C25B1/24 C25B15/02 C25B11/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 616 436 (G. HAAS) 26 October 1971 see column 1, line 59 - column 2, line 45 see column 2, line 50 - column 3, line 7 see figures 1,2 ---	1-3,5-7
X	US,A,4 002 552 (J. W. BUNN) 11 January 1977 see column 1, line 47 - line 64 see column 3, line 1 - line 54 see column 5, line 30 - line 50 ---	1,5-7,9, 10
A	EP,A,0 424 727 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 2 May 1991 see page 3, line 81 - page 4, line 119 see figure 1 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"d" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 1996

Date of mailing of the international search report

08.08.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2240 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-1016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
PCT/GB 95/02145	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 135 334 (BRITISH NUCLEAR FUELS) 30 August 1984 see column 2, line 62 - line 94 see figures 1,2 ---	11-17
A	EP,A,0 534 081 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 31 March 1993 see column 16 - column 20; claims 1-13 see figures 1-4 -----	11-26

Form PCT/ISA/21B (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I: International application No.

PCT/GB95/02145

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. CLAIMS: 1-10, 17, 23, 24
2. CLAIMS: 11-16, 18-22, 25, 26

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 95/02145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3616436	26-10-71	GB-A- 1249323	13-10-71
US-A-4002552	11-01-77	NONE	
EP-A-424727	02-05-91	JP-A- 3140488	14-06-91
		JP-A- 3170687	24-07-91
		JP-A- 4063291	28-02-92
		DE-D- 69018761	24-05-95
		DE-T- 69018761	07-12-95
		US-A- 5085752	04-02-92
		US-A- 5084156	28-01-92
GB-A-2135334	30-08-84	NONE	
EP-A-534081	31-03-93	AU-B- 649141	12-05-94
		AU-B- 664326	09-11-95
		AU-B- 5763394	19-05-94
		CA-A- 2071235	27-01-93
		CN-A- 1069082	17-02-93
		DE-D- 69206555	18-01-96
		DE-T- 69206555	30-05-96
		JP-A- 5209291	20-08-93
		US-A- 5290413	01-03-94

フロントページの続き

(72)発明者 ハーン, マーティン・ピーター
 イギリス国、ピーアール4 0エックスジ
 エイ プレストン、ソルウィック、スプリ
 ングフィールド・ワークス、ブリティッシ
 ユ・ニュークリア・フューエルズ・パブリ
 ック・リミテッド・カンパニー内